

METHOD FOR PRODUCING EPOXIDIZED LIQUID POLYMER

Publication number: JP2001278913
Publication date: 2001-10-10
Inventor: TAKAI HIDEYUKI
Applicant: DAICEL CHEM
Classification:
- international: C08F8/08; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/08
- european:
Application number: JP20000089752 20000328
Priority number(s): JP20000089752 20000328

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001278913**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxidation method which improves productivity without requiring a large amount of solvent, on epoxidizing an insoluble or little soluble liquid rubber based polymer in organic solvent. **SOLUTION:** The method of producing an epoxidized liquid polymer is characterized by epoxidizing a liquid polymer having a double bond, which is insoluble or little soluble in organic solvent, making the polymer suspended in a solvent beforehand or suspended in a solvent by using an epoxidation agent such as (1) an anhydrous organic solvent solution of a peracid, or (2) hydrogen peroxide and a catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-278913

(P2001-278913A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 8/08

識別記号

F I

C 0 8 F 8/08

テマコード(参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-89752(P2000-89752)

(22)出願日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 高井 英行

広島県大竹市玖波4-4-1

(74)代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

Fターム(参考) 4J100 BC54H CA3I HA29 HB34

HC36 HD01 HE13 HE14 HE41

HG02 HG31 JA00 JA01 JA03

(54)【発明の名称】 液状エポキシ化重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機溶媒に不溶又は溶解度の低い液状のゴム系重合体をエポキシ化する際、多量の溶媒を必要とせず、生産性の向上を図ることができるエポキシ化方法を提供する。

【解決手段】 有機溶媒に不溶又は溶解度の低い二重結合を有する液状の重合体を、予め溶媒に懸濁状態にして、又は、下記エポキシ化剤を添加することにより溶媒に懸濁状態にして、エポキシ化剤として、(1)過酸の無水の有機溶媒溶液、又は(2)過酸化水素と触媒を使用してエポキシ化することを特徴とする液状エポキシ化重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒に不溶又は溶解度の低い二重結合を有する液状の重合体を、予め溶媒に懸濁状態にして、又は、下記エポキシ化剤を添加することにより溶媒に懸濁状態にして、エポキシ化剤として、(1)過酸の無水の有機溶媒溶液、又は(2)過酸化水素と触媒を使用してエポキシ化することを特徴とする液状エポキシ化重合体の製造方法。

【請求項2】 過酸が、過酸化水素から誘導されることを特徴とする請求項1記載の液状エポキシ化重合体の製造方法。

【請求項3】 過酸が、アルデヒドの酸素酸化により得られたものであることを特徴とする請求項1記載の液状エポキシ化重合体の製造方法。

【請求項4】 重合体が、ジエン系モノマーから構成される単位を持つ重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液状エポキシ化重合体の製造方法。

【請求項5】 重合体が、ジエン系のモノマーを含む2種以上のブロック又は、ランダム共重合体であることを特徴とする請求項4記載の液状エポキシ化重合体の製造方法。

【請求項6】 二重結合を有する液状の重合体の懸濁を生じさせる溶媒が、水、カルボン酸エステル、グリコールエーテル、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の液状エポキシ化重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗料、樹脂改質剤、ゴム改質剤、接着剤等に使用される液状エポキシ化重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、液状重合体の分子鎖中にある二重結合を過酸類を用いてエポキシ基に変換させるに際し、無水の過酸、過酸化水素から誘導される過酸、又は過酸化水素と触媒を用いて、該重合体を溶媒に懸濁状態にさせてエポキシ化を行うことによる、液状エポキシ化重合体の生産性の向上を図るものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、エポキシ化方法としては、下記の方法が知られている。

(1) 過蟻酸、過酢酸などの低級カルボン酸の過カルボン酸の無水の有機溶媒溶液を製造し、この無水の過カルボン酸溶液を反応系にエポキシ化剤として加え、溶媒の存在下または非存在下にエポキシ化反応を行う方法。

(2) 予め過酸化水素と蟻酸、酢酸などの低級カルボン酸とを反応させて過カルボン酸を製造し、この過カルボン酸を反応系にエポキシ化剤として加え、溶媒の存在下または非存在下にエポキシ化反応を行う方法。

(3) オスミウムの塩、タンクステン酸などの触媒及び

溶媒の存在下で、過酸化水素を用いてエポキシ化する方法。

通常これらの方でエポキシ化を行う場合、エポキシ化対象重合体を溶媒に溶解させて、エポキシ化を行う。これは、均一相でエポキシ化を行うことにより、高いエポキシ化率を得るためである。なお、過カルボン酸を過酸という。

【0003】 しかしながら、エポキシ化対象重合体が、有機溶媒に溶解性である場合には、エポキシ化した製品

10 は、脱溶媒操作によって容易に回収できるが、エポキシ化対象重合体が、有機溶媒に対して不溶又は溶解度の低い液状である場合には、脱溶媒操作を行うと、液状の製品が析出するので、その回収方法は困難を極める。特に、エポキシ化対象重合体がゴム系重合体であるときは、エポキシ化した製品が粘性を持ち、作業性が著しく悪くなる。また、液状の重合体の場合、エポキシ基を導入することで、酸類、カチオン種などによる硬化が可能になるため、液状のポリブタジエンやポリイソブレンなど、エポキシ化されたものが使用されている。これら液状の重合体は、一般にエステル系、芳香族系等の溶媒との相溶性が良好なため、エポキシ化後の製品の回収については、特に問題はない。

【0004】 しかし、例えば、液状のポリイソブレンなどのうち、溶媒に対する溶解度が著しく低いものがある。一般にエポキシ化は、溶媒に溶解させて行う方が効率が良いため、溶解度が低い重合体をエポキシ化する場合、多量の溶媒を使用する必要があるため、生産性が極めて悪く、工業的に問題になることが多い。

【0005】 従来技術においては、例えば、特開昭56

30 -11904号公報には、液状のポリブタジエン500部にベンゼン1,300部を添加して溶解させ、これに30%過酸化水素水700部を加えて懸濁させ、得られた懸濁液にギ酸を加えてエポキシ化する方法が開示されている。この方法では、液状のポリブタジエンを溶解させるために使用した多量のベンゼン溶媒系と過酸化水素水系との間で酸化剤の移動の効率が悪いが、特にギ酸を使用しているため移動がさらに悪く、この方法によるエポキシ化率は、ブタジエンの構成単位当たり0.19個であり、現在市販されている、エポキシ化ポリブタジエンのオキシラン酸素濃度と比較して、エポキシ化の方法としては、あまりよい方法とは言えない。

【0006】 特開平9-165418号公報には、懸濁状態によるエポキシ化が例示されているが、これは、固体物のエポキシ化であり、製品の回収は、通常の固体製品と同様の方法により行うことができるものである。液状で溶媒との溶解性が低い重合体をエポキシ化する本発明の場合には、ろ過や遠心分離などで製品を回収できないため、特開平9-165418号公報に記載の技術とは事情が異なる。

40 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、二重結合を有する液状の重合体とエポキシ化剤を使用して、液状エポキシ化重合体を、生産性よく製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる状況にあって、有機溶媒等に不溶又は溶解度の低い液状の重合体を、特定の溶媒を使用して、懸濁状態でエポキシ化することにより、生産性の向上を図ることができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の第1は、有機溶媒に不溶又は溶解度の低い二重結合を有する液状の重合体を、予め溶媒に懸濁状態にして、又は、下記エポキシ化剤を添加することにより溶媒に懸濁状態にして、エポキシ化剤として、(1)過酸の無水の有機溶媒溶液、(2)過酸化水素とカルボン酸、又は(3)過酸化水素と触媒を使用してエポキシ化することを特徴とする液状エポキシ化重合体の製造方法を提供する。本発明の第2は、過酸が、過酸化水素から誘導されることを特徴とする本発明の第1記載の液状エポキシ化重合体の製造方法を提供する。本発明の第3は、過酸が、アルデヒドの酸素酸化により得られたものであることを特徴とする本発明の第1記載の液状エポキシ化重合体の製造方法を提供する。本発明の第4は、重合体が、ジエン系モノマーから構成される単位を持つ重合体であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の液状エポキシ化重合体の製造方法を提供する。本発明の第5は、重合体が、ジエン系のモノマーを含む2種以上のブロック又は、ランダム共重合体であることを特徴とする本発明の第4記載の液状エポキシ化重合体の製造方法を提供する。本発明の第6は、二重結合を有する液状の重合体の懸濁を生じさせる溶媒が、水、カルボン酸エステル、グリコールエーテル、又はこれらの混合物であることを特徴とする本発明の第1～5のいずれかに記載の液状エポキシ化重合体の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、液状の重合体、特に通常市販される液状ゴムのうち、ジエン系モノマーから構成される部分を持つ重合体を、懸濁状態でエポキシ化して、液状エポキシ化重合体を製造するものである。

【0011】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明において、エポキシ化に供する液状の重合体としては、分子内に二重結合を持っていれば特に制限はないが、单一のモノマーの重合体でも2種以上のモノマーの重合体でも構わない。2種以上の重合体の場合は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。单一のジエン系モノマーの重合体では、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリブチレンなどが挙げられる。共重合体を構成しうるモノマーとしては、ビニル芳香族炭化水素化合物の代表例としては、例えば、スチレン、 α -メチ

ルスチレンなどの種々のアルキレン置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ビニルナフタレン、アルキル置換ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンなどが挙げられる。また、エチレンやプロピレンなどを用いることも可能である。これらの中から1種、もしくは2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0012】ブロック共重合体を構成しうるジエン化合物の代表例としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ベンタジエン、2, 3-ジメチル-

10 1, 3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。さらに脂環式骨格を持つジシクロベンタジエン、シクロベンタジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。これらのなかから1種でも2種以上を組み合わせてもよい。ブロック共重合体を構成しうるビニル芳香族炭化水素化合物と共役ジエン化合物との共重合組成比(質量比)には、制限はない。これら分子内に二重結合を持つ重合体(以下、被エポキシ化物とも略称する。)の分子量は、特に制限はない。常温で液状であることが原料及び製品を取り扱う際の作業性の上から望ましい。常温で液状であれば、これら被エポキシ化物の末端基についても特に制限はない。このような化合物の例としては、液状ジエン系ブロック共重合体であるクレイトンリキッドL-1302(シェル社製、数平均分子量8,000、ヨウ素価43)、液状ポリイソブレンであるLIR-290(クラレ製、数平均分子量25,000、ヨウ素価40)等が挙げられる。

【0013】本発明において、溶解度の低い(即ち、懸濁状態でエポキシ化されることを意味する。)二重結合を有する液状の重合体を、予め溶媒に懸濁状態にして、エポキシ化させるために使用する有機溶媒としては、水に0.5～10重量%、好ましくは1～6重量%、さらに好ましくは2～5重量%可溶な有機溶媒であり、以下のようない化合物が好適である。具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチルなどの炭素数1～5の低級カルボン酸の炭素数1～4の低級アルコールエステル類；エチレングリコールもしくはブロビレングリコールのモノもしくはジメチルエーテルなどの炭素数2～4のグリコールの炭素数1～4の低級アルコールエーテル類；エチレングリコールもしくはブロビレングリコールのモノもしくはジ酢酸エステルなどの炭素数2～4のグリコールの炭素数1～4の低級アルコールエーテル炭素数1～4の低級カルボン酸エステル類；ジエチレングリコールもしくはジブロビレングリコールのモノもしくはジ酢酸エステルなどのポリエーテルエステル類；アセトニトリルなどのニトリル類；クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類

40 50 などが挙げられる。これらのなかで、被エポキシ化物の

溶解性が小さいこと、及びその後の有機溶媒回収の容易性などから、酢酸エチル等を使用することが望ましい。また本発明において、二重結合を有する液状の重合体にエポキシ化剤を添加することにより、懸濁状態を生じさせる溶媒としては、過酸を含有することから、水、上記低級カルボン酸低級アルコールエステル、グリコールエーテル類、又はこれらの混合物が挙げられる。また、特に、エポキシ化反応の際に使用する溶媒は、製造された液状エポキシ化物が溶解すると、溶媒回収が難しくなるため、液状エポキシ化物の溶解度が極力低い溶媒を使用することが望ましい。従って、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの単独には水に対する溶解度が低いために好ましくない。しかしながら、混合溶媒にして水に対して上記の溶解度になるように調製すれば使用できる。また、アセトンなどのケトン類等、溶媒自体が過酸により酸化される溶媒は好ましくない。

【0014】エポキシ化反応を行う際の被エポキシ化物に対する全溶媒（予め懸濁状態にさせるために使用する溶媒、エポキシ化剤を添加することにより溶媒に懸濁状態にさせるための溶媒の合計のことである。）の使用量は、被エポキシ化物の種類、エポキシ化反応条件などにより変るが、被エポキシ化物に対して、質量基準で、1／5倍量～5倍量、好ましくは1／4倍量～3倍量、さらに好ましくは1／2倍量～2倍量の範囲で選ぶことができる。溶媒の使用量が上記範囲より少な過ぎると、被エポキシ化物を十分に分散ないし懸濁させることができないため、エポキシ化の反応効率の低下による反応の長時間化、ポンプによる送液不良などを起こす。逆に多すぎるとエポキシ化反応終了後の脱溶媒、製品の分離・回収操作に長時間を要したり、溶媒を貯留する設備が大きくなるため、いずれも好ましくない。

【0015】本発明において、エポキシ化剤としては下記の3種類のものが挙げられる。

(1) 過酸の無水の有機溶媒溶液、(2) 過酸化水素とカルボン酸、又は(3) 過酸化水素と触媒。過酸としては、過蟻酸、過酢酸、過プロピオン酸などの過カルボン酸化合物が用いられる。これらの過酸は、過酸化水素とカルボン酸をから得られたものでも、アルデヒドの酸素酸化で得られたものでも使用可能である。

【0016】これらの過酸の溶媒としては、例えば、ヘキサンなどの炭化水素類、酢酸エチルなどの有機酸エステル類、トルエンなどの芳香族炭化水素などがあるが、好ましくは、上記エポキシ化させるために使用する溶媒が挙げられる。過酸化水素を用いた系では、予め過酸化水素と蟻酸、酢酸などの低級カルボン酸とを反応させ過カルボン酸を製造し、この過カルボン酸を反応系にエポキシ化剤として加え、溶媒の存在化または非存在下にエポキシ化反応を行う場合と、過酸化水素をオスミウムの塩、タンクスステン酸などの触媒及び溶媒の存在下でエボ

キシ化する方法がある。なお、上記でいう溶媒の非存在下とは、エポキシ化反応開始前に懸濁用の溶媒を使用しない場合のことである。この場合でも、過酸の溶液を使用するので、過酸を含有している溶媒、例えば、水、酢酸エチルなどのカルボン酸エステル、メトキシプロピレングリコールなどのグリコールエーテルが反応系に加えられて、二重結合を有する液状の重合体の懸濁状態が生じることになる。

【0017】これら、過酸類の溶媒としては、例えば、炭化水素類、有機酸エステル類、芳香族炭化水素などが工業的に入手しやすいため望ましい。反応温度は、20～80°Cが適当であり、特に30～60°Cが好ましい。反応圧力は、大気圧下で十分であるが、やや減圧、または、やや加圧にしてもさしつかえない。反応温度が、20°C未満の場合は、反応速度が小さく、実用的でない。逆に80°Cを超えると、過酸化物の自己分解が著しくなり好ましくない。被エポキシ化物中の二重結合量と過酸純分の反応モル比（過酸／二重結合量）は、1.0～2.0が適当であり、特に1.05～1.3が好ましい。

【0018】本発明のエポキシ化物、即ち液状エポキシ化重合体のオキシラン酸素濃度は、エポキシ化剤の反応割合を適宜変えることにより、調節することが可能である。反応時間は、反応速度によっても変わるが、通常1～5時間程度である。反応時間が1時間未満の場合、二重結合の転化率が低く実用的でない。5時間以上になると、例えば過酸として過酢酸を用いた場合、エポキシ化物と酢酸の付加反応が増大し、収率低下の原因となり好ましくない。

【0019】本発明の方法によって得られる反応生成液中には、目的物であるエポキシ化物のほかに、副生成物や、カルボン酸、溶媒などが含まれているので、過酸によるエポキシ化反応終了後は、水洗で溶媒、カルボン酸などを除去したり、又は水洗を行うことなく、減圧下又は非減圧下で、加熱又は非加熱の状態で脱溶媒させることにより製品化される。なお、本発明では、二重結合を有する液状の重合体が懸濁状態でエポキシ化できることが特徴であり、エポキシ化終了時には懸濁していても、溶解していくてもよい。

【0020】本発明の方法では、二重結合を持つゴム系重合体をエポキシ化する際、溶媒に溶解させず懸濁状態でエポキシ化することにより、多量の溶媒を必要とせず、生産性の向上を図ることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものとする。エポキシ化された生成物についてのオキシラン酸素濃度、酸価を、以下に記載の方法で測定した。

50 (1) オキシラン酸素濃度：ASTM-1652に従つ

て測定した。

(2) 酸価: J I S K-0070

【0022】[実施例1] 温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた内容積1,000mlの4つ口丸底フラスコに、クレイトンリキッドL-1302（ヨウ素価43、数平均分子量8,000、シェル社製）300g、溶媒として酢酸エチル300gを取り、よく混合し、40°Cに加温した。この溶液は、乳白色に白濁していたが、ここに無水の純度30%の過酢酸酢酸エチル溶液155.9g（被エポキシ化物中の二重結合：過酸の反応モル比=1.00:1.20）を滴下ロートを用いて約60分で滴下して反応させ、更に反応温度40°Cで2時間熟成した。熟成後の反応マスは白濁していた。熟成終了後、薄膜蒸発機により脱溶剤を行って製品化を行い、エポキシ化物を298.0g（エポキシ化率90.2%）を得た。得られたエポキシ化物は、オキシラン酸素濃度が2.40%、酸価が1.88mgKOH/gであった。

【0023】[実施例2] 実施例1と同じフラスコに、液状ポリイソブレンLIR-290（ヨウ素価40、数平均分子量25,000、クラレ（株）社製）200g、溶媒として酢酸エチル200gを取り、よく混合した。これを、50°Cに加温したが、混合液は、白濁していた。ここに無水の純度30%の過酢酸酢酸エチル溶液84.1gを滴下ロートを用いて約30分で滴下して反応させ、更に反応温度50°Cで3時間熟成した。熟成終了後、薄膜蒸発機にて脱溶剤を行ってエポキシ化ポリイソブレンを195.3g（エポキシ化率89.2%）を得た。得られたエポキシ化ポリイソブレンは、オキシラン酸素濃度が2.21%、酸価1.80mgKOH/gであった。

【0024】[実施例3] 実施例1と同じフラスコにクレイトンリキッドL-1302を100g、溶媒として酢酸エチル200g、90%キ酸水溶液11.4gを取り、よく混合する。これを、50°Cに加温したが溶液は、白濁していた。ここに純度30%の過酸化水素水37.8gを滴下ロートを用いて約20分で仕込み、過ギ

酸酢酸エチル溶液（被エポキシ化物中の二重結合：過ギ酸の反応モル比=1.00:1.30）とした後、約4時間熟成させた。熟成終了後、薄膜蒸発機を用いて脱溶剤を行いエポキシ化物を99.0g（エポキシ化率85%）得た。得られたエポキシ化物は、オキシラン酸素2.27%、酸価2.9mgKOH/gであった。

【0025】[実施例4] 実施例1と同じフラスコにクレイトンリキッドL-1302を100g、溶媒として酢酸エチル200g、NaWO₄を1.5g取りよく混合する。これを、50°Cに加温したが、溶液は白濁していた。ここに純度30%の過酸化水素水37.8g（被エポキシ化物中の二重結合：H₂O₂の反応モル比=1.00:1.30）を滴下ロートを用いて約20分で仕込み、約4時間熟成させた。この反応終了液をイオン交換水200gで2回洗浄した。洗浄終了後、薄膜蒸発機を用いて脱溶剤を行い、エポキシ化物を99.0g（エポキシ化率88%）得た。得られたエポキシ化物は、オキシラン酸素2.35%、酸価2.7mgKOH/gであった。

【0026】[比較例1] 実施例1と同じフラスコにクレイトンリキッドL-1302を100g、溶媒として酢酸エチル800gを取り、溶解させた。これを、40°Cに加温した。この溶液は、透明であった。ここに純度30%の過酢酸酢酸エチル溶液51.9gを滴下ロートを用いて約60分で滴下反応させ、更に反応温度40°Cで3時間熟成した。熟成終了後、薄膜蒸発機を用いて脱溶剤を行い、エポキシ化物98.7g（エポキシ化率96%）得た。得られたエポキシ化物は、オキシラン酸素2.56%、酸価2.7mgKOH/gであった。このように、均一な反応原料溶液を得るには、多量の溶媒が必要であった。

【0027】

【発明の効果】本発明は、有機溶媒に不溶又は溶解度の低い液状のゴム系重合体をエポキシ化する際、溶媒に溶解させず懸濁状態でエポキシ化することで、多量の溶媒を必要とせず、生産性の向上を図ることができる。